

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

АКСЕНОВА Е.В., КШЕВЕЦКИЙ М.С.

Учебно-методическое пособие
(для студентов физического факультета)

Санкт-Петербург
2009

Вычислительные методы исследования молекулярной динамики. – СПб.: СПбГУ, 2009. – 50 с.

Авторы-составители: к.ф.-м.н. Аксенова Е.В., к.ф.-м.н. Кшевецкий М.С.

Рецензенты:

заведующий кафедрой молекулярной биофизики

проф., д.ф.-м.н. Трусов А.А.,

заведующий кафедрой статистической физики

проф., д.ф.-м.н. Щёкин А.К.

(Санкт-Петербургский государственный университет)

Печатается по решению методической комиссии физического факультета СПбГУ.

Рекомендовано Ученым советом физического факультета СПбГУ.

Настоящее пособие содержит вспомогательный материал в виде описания лабораторных работ по модулю физического практикума “Вычислительные методы исследования молекулярной динамики”, проводимого на кафедре статистической физики СПбГУ для студентов физического факультета.

Пособие позволяет студентам выполнять подготовку к занятиям и может быть полезным для всех изучающих статистическую физику и термодинамику и желающих освоить численные методы моделирования физических процессов.

Содержание

Введение	5
1 Метод молекулярной динамики	6
1.1 Классическая молекулярная динамика	6
1.2 Потенциал межмолекулярного взаимодействия	7
1.3 Уравнения движения	8
1.4 Граничные условия	10
1.5 Вычисление средних	14
1.6 Начальные условия	15
1.7 Обезразмеривание	15
Лабораторная работа 1.1. Моделирование динамики замкнутой системы многих частиц	17
Лабораторная работа 1.2. Моделирование динамики системы многих частиц при постоянной температуре или давлении .	19
Приложение. Комментарии к коду программ	20
2 Метод Монте-Карло	21
2.1 Вычисление интегралов простейшим методом Монте-Карло	21
2.2 Анализ погрешности метода Монте-Карло	22
2.3 Метод Монте-Карло и канонический ансамбль	24
2.4 Двумерная модель Изинга	29
2.5 Микроканонический ансамбль	33
Лабораторная работа 2.1. Моделирование системы методом Метрополиса в каноническом ансамбле	36
Лабораторная работа 2.2. Моделирование системы методом Монте-Карло в микроканоническом ансамбле	37
Лабораторная работа 2.3. Двумерная модель Изинга	38
Приложение. Комментарии к коду программ	39
3 Броуновская динамика	41
3.1 Уравнение Ланжевена	41
3.2 Решение уравнения Ланжевена	42

3.3	Численное решение уравнения Ланжевена	44
3.4	Анализ особенностей реализации случайной силы в численной схеме	45
3.5	Сила, действующая продолжительное время	47
	Лабораторная работа 3. Броуновская динамика	48
	Приложение. Комментарии к коду программы	49
	Список литературы	49

Введение

Настоящее пособие представляет собой описания лабораторных работ по моделированию систем многих частиц. В частности, описываются такие известные методы, как метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Наряду с самими методами в пособии обсуждается их реализация для описания конкретных систем. Пособие ориентировано на студентов третьего курса физического факультета. Для понимания излагаемого материала необходимы базовые знания по термодинамике и статистической физике.

Пособие состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен методу молекулярной динамики. Рассматривается классическая молекулярная динамика для систем частиц, взаимодействие между которыми описывается с помощью потенциала Леннард-Джонса. Исследуются следующие системы: замкнутая система, система, находящаяся в термостате, и система, находящаяся под постоянным внешним давлением. Особое внимание уделено заданию граничных условий в зависимости от того, какие параметры системы являются постоянными. Также рассмотрен вопрос о роли обезразмеривания в задачах численного моделирования.

Во втором разделе изучается моделирование с помощью метода Монте-Карло. Сначала приводится способ расчета одномерного интеграла методом Монте-Карло и выполняется анализ погрешности этого расчета. Затем дается краткое описание микроканонического ансамбля и описывается моделирование замкнутой системы методом Монте-Карло. Также в этом разделе обсуждается канонический ансамбль и моделирование систем с помощью алгоритма Метрополиса. В заключении этого раздела приводится описание одномерной и двумерной моделей Изинга.

В третьем разделе рассматривается движение броуновской частицы. Это движение описывается уравнением Ланжевена со случайной силой. Приводится решение этого уравнения и численный алгоритм для описания движения броуновской частицы. Также обсуждается модификация численного алгоритма в случае, если случайная сила действует конечное время.

Каждый раздел заканчивается заданиями к лабораторным работам и

комментариями к коду программ. Лабораторные работы выполняются студентами самостоятельно. Прилагаемая к каждой лабораторной работе программа на языке С снабжена подробными комментариями. Задача студентов — разобраться в предлагаемом коде и на его основе выполнить задания.

Общие рекомендации к выполнению лабораторных работ

- Необходимо до начала моделирования провести обезразмеривание описывающих задачу уравнений, выявить безразмерные комбинации параметров модели и дальнейшие действия производить в безразмерных величинах.
- Необходим контроль точности результатов и устойчивости применяемого численного метода.
- При выводе результатов в графической форме графики должны быть построены так, как это принято в научной литературе (с указанием того, какие величины отложены по осям, масштабами и т. д.).
- Отчет по лабораторной работе должен включать: название работы, исполнитель, группа; результаты тестирования программы; результаты, полученные в ходе выполнения задания (графики, расчеты); анализ результатов.

1 Метод молекулярной динамики

1.1 Классическая молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики (МД) — это метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения [1–5]. Для описания движения атомов или частиц применяется классическая механика.

При моделировании силы межатомного взаимодействия представляют в форме классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии системы). Наборы конфигураций, получаемые в ходе расчетов методом молекулярной динамики, распределены в соответствии с некоторой

статистической функцией распределения, например, отвечающей микроканоническому распределению. Заметим, что точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического (термодинамического) характера.

Метод классической МД имеет границы применимости. Он не применим, когда начинают играть роль квантовые эффекты (легкие атомы, низкие температуры и т. д.) Также необходимо, чтобы времена на которых рассматривается поведение системы, были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин. Кроме того его не удастся использовать для систем с очень большим количеством частиц. Это связано с тем, что время вычислений растет пропорционально квадрату количества частиц.

Метод молекулярной динамики, изначально разработанный в теоретической физике, получил большое распространение в науке о веществе, а также в биохимии и биофизике. Он играет важную роль в определении структуры белка и уточнении его свойств.

1.2 Потенциал межмолекулярного взаимодействия

Определим модель рассматриваемой нами системы. Будем считать динамику системы классической, а молекулы — химически инертными шариками. Сила взаимодействия любых двух молекул зависит только от расстояния между ними. Тогда полная потенциальная энергия системы U , состоящей из N частиц, определяется суммой энергий двухчастичных взаимодействий

$$U = u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23}) + \dots = \sum_{i < j=1}^N u(r_{ij}), \quad (1)$$

где $u(r_{ij})$ — энергия взаимодействия двух частиц с номерами i и j , $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояние между этими частицами. Взаимодействие вида (1) соответствует газам и некоторым жидкостям.

Выражение для $u(r)$ можно построить на основе квантовомеханического расчета. Однако нам будет достаточно выбрать в качестве $u(r)$ простую феноменологическую формулу. Будем исходить из того, что на малых r

частицы испытывают сильное отталкивание, а на больших расстояниях — слабое притяжение. Одной из наиболее употребительных формул для $u(r)$ является потенциал Леннарда-Джонса [2, 6]

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое в скобках описывает отталкивание, а второе — притяжение. Слагаемое, описывающее притяжение, может быть получено в результате теоретических расчетов, а вклад, описывающий отталкивание, выбран из соображений удобства численных расчетов. График этого потенциала показан на Рис. 1.

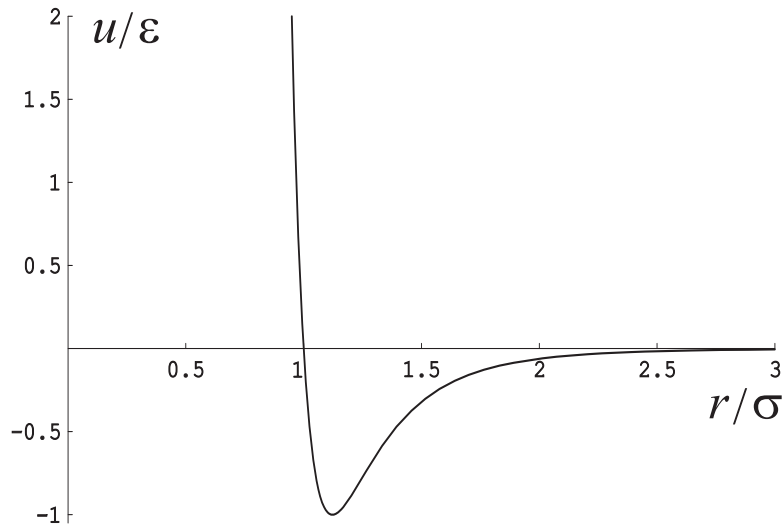


Рис. 1: Потенциал Леннарда-Джонса. Здесь r приведено в единицах σ , а $u(r)$ — в единицах ε .

Заметим, что потенциал Леннарда-Джонса параметризуется “длиной” σ и “энергией” ε . При $r = \sigma$ потенциал $u(r) = 0$. Параметр ε представляет собой глубину потенциальной ямы в точке минимума $u(r)$, достигаемого при $r = 2^{1/6}\sigma$. Заметим, что данный потенциал является короткодействующим и $u(r)$ практически равно 0 при $r > 2.5\sigma$.

1.3 Уравнения движения

В рассматриваемой нами системе частиц гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} + U, \quad (3)$$

где m — масса частицы, v_i — модуль вектора скорости \mathbf{v}_i частицы с номером i , U определено в уравнении (1). Уравнения движения можно получить из гамильтониана (3). Они имеют вид

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}). \quad (4)$$

Здесь t — время, \mathbf{f}_i — полная сила, действующая на частицу с номером i со стороны других частиц системы, $\mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij})$ — сила, действующая на частицу с номером i со стороны частицы с номером j

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) = -\nabla_i u(r_{ij}) = -\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}}. \quad (5)$$

1.3.1 Численное решение уравнений движения

Численное решение системы уравнений (4) несложно построить, если известны координаты и скорости всех частиц в начальный момент времени. Для этого достаточно написать разложение координат и скоростей в ряд Тейлора и использовать уравнения (4)

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i/m$ — ускорение частицы с номером i . Подобные формулы можно использовать, если все отброшенные члены ряда малы по сравнению с учтенными.

Однако не все численные методы МД будут одинаково хорошо работать на больших временах. Внешне это будет проявляться как несохранение одной или нескольких физических величин (например, энергии или импульса системы). Классическим примером плохого метода с быстрораастущей погрешностью является метод Эйлера [2]. Мы воспользуемся для численного решения системы (4) алгоритмом Верле в скоростной форме [2]

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t)]\Delta t. \end{aligned} \quad (7)$$

То есть, зная значения координат, скоростей и ускорений частиц в момент времени t мы сначала находим координаты в момент времени $t + \Delta t$ (первое уравнение (7)), затем с помощью выражения (5) рассчитываем ускорения в момент времени $t + \Delta t$ по найденным уже координатам и, наконец, с помощью второго уравнения (7) мы находим скорости в момент времени $t + \Delta t$.

1.4 Граничные условия

Будем считать, что система представляет собой параллелепипед со сторонами L_x , L_y и L_z и ограничена плоскостями $\alpha = 0$ и $\alpha = L_\alpha$, где $\alpha = x, y, z$. Такой выбор объема системы удобен для численных расчетов и не накладывает никаких дополнительных ограничений в случае жидкостей и газов. Мы рассмотрим три типа систем с постоянным числом частиц N :

- замкнутая система объема V , с заданным значением энергии E (микророканонический ансамбль [7]);
- система объема V , находящаяся в термостате с температурой T_w (канонический ансамбль [7]);
- система находящаяся под действием внешнего давления P_{ext} (канонический ансамбль);

и для каждой из них опишем соответствующие граничные условия.

1.4.1 Граничные условия для замкнутой системы с заданным значением энергии

Для такого типа систем наиболее типично использование периодических граничных условий (ПГУ, [1]). Эти условия, фактически, устремляют объем системы к бесконечности, что приводит к уменьшению влияния ограничивающих поверхностей на поведение системы.

В этом разделе для простоты будем считать, что $L_x = L_y = L_z \equiv L$. Таким образом, система представляет из себя кубическую ячейку. Представим, что эта кубическая ячейка вместе со всеми находящимися в ней

частицами повторяется в пространстве бесконечное количество раз. Математически это означает, что для любой наблюдаемой величины Ψ выполняется соотношение

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + L\mathbf{n}), \quad \mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z), \quad (8)$$

где n_x , n_y и n_z — любые целые числа. Фактически, это означает, что если частица вылетела за границу исходной ячейки, то такая же частица влетела через противоположную стенку с той же скоростью. Заметим, что в случае ПГУ изменится выражение (1) для потенциальной энергии. Теперь мы должны учесть взаимодействия частиц исходной клетки с частицами во всех остальных клетках

$$U = \sum_{i < j=1}^N u(r_{ij}) + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \sum_{i,j=1}^N u(|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + L\mathbf{n})|). \quad (9)$$

Используемый нами потенциал (2) короткодействующий, поэтому в сумме (9) мы ограничимся только ближайшими к данной частице соседями, вне зависимости от того, лежат они в исходной клетке или нет. То есть, под расстоянием r_{ij} между частицами с номерами i и j мы будем понимать

$$r_{ij} = \min_{\mathbf{n}} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{n}|$$

и пользоваться прежней формулой (1). Тогда частица в исходной клетке взаимодействует только с $N - 1$ частицами, причем ровно по одной частице для каждого j , лежащими в исходной клетке или же в ближайших соседях исходной клетки. Фактически, мы обрезаем потенциал U на расстояниях $r_c > \sqrt{3}L/2$.

При выполнении численного моделирования необходимо проверять вылет частицы за пределы ячейки и возвращать частицу назад в ячейку в соответствии с ПГУ.

1.4.2 Граничные условия для системы с постоянной температурой

Рассмотрим систему объема V , состоящую из N частиц, которая находится в контакте с термостатом. Будем предполагать что термостат поддерживает постоянную температуру T_w стенок системы. Периодические граничные условия, изложенные выше, не учитывают взаимодействие системы с термостатом, поэтому мы будем использовать другой вид граничных

условий. Будем считать, что частица при ударе о стенку прилипает к ней, приобретает температуру стенки, а затем отлетает от стенки в произвольном направлении. В этом случае модуль вектора скорости отлетающей частицы может быть найден из условия

$$\frac{mv_i^2}{2} = \frac{3}{2}k_B T_w, \quad (10)$$

При выполнении численного моделирования необходимо выявлять факты столкновения частиц со стенками термостата, вычислять новые скорости столкнувшихся со стенкой частиц в соответствии с формулой (10), а сами частицы размещать на поверхности той стенки, с которой произошло столкновение.

1.4.3 Граничные условия для системы, находящейся под постоянным давлением

Теперь рассмотрим случай системы находящейся под постоянным давлением. Для простоты рассмотрим систему, одна из стенок которой подвижна (поршеньдвигающийся вдоль оси z). Будем считать, что поршень находится под действием постоянного внешнего давления P_{ext} (Рис. 2). В этом случае при столкновениях частиц с поршнем будет происходить обмен энергией, и это будет вызывать изменение объема системы. Опишем взаимодействие частиц с поршнем следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta V &= L_x L_y \Delta L_z, \\ \Delta L_z &= v_p \Delta t, \\ \Delta v_{iz} &= -2(v_{iz} - v_p), \end{aligned} \quad (11)$$

где ΔV — изменение объема системы, ΔL_z — изменение линейного размера системы вдоль оси z , Δv_{iz} — изменение проекции v_{iz} скорости частицы при столкновении с поршнем, а v_p — скорость движения поршня. Очевидно, что скорость движения поршня будет зависеть от разности давлений внутри, P , и снаружи, P_{ext} , системы, а также от массы m_p поршня. Несложно написать следующую модельную формулу для скорости движения поршня:

$$v_p = -(P_{ext} - P) \frac{L_x L_y \Delta t}{m_p}. \quad (12)$$

Здесь масса m_p является подгоночным параметром, который следует выбрать так, чтобы $v_p \Delta t \ll \sigma$. С другой стороны, слишком большие значения величины m_p невыгодны с вычислительной точки зрения.

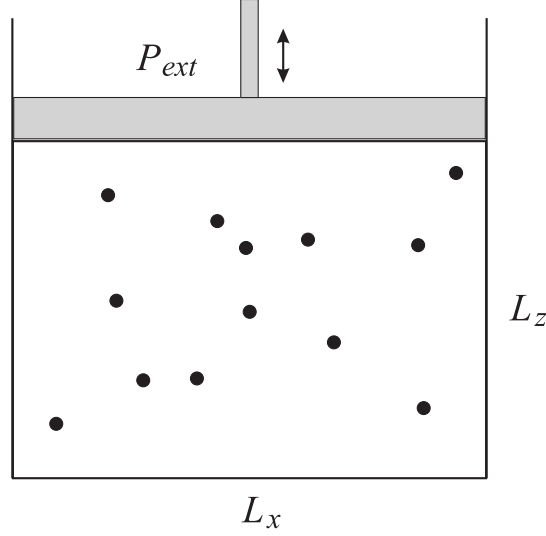


Рис. 2: Система, находящаяся под постоянным внешним давлением P_{ext} . Верхняя стенка системы представляет собой поршень.

Нам осталось найти давление P внутри системы. Для этого мы будем использовать теорему вириала [2]

$$PV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N (mv_i^2 + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i), \quad (13)$$

где \mathbf{f}_i — полная сила, действующая на частицу с номером i со стороны всех остальных частиц.

При выполнении численного моделирования необходимо выявлять факты столкновения частиц со стенками и поршнем. В случае столкновения частиц со стенками могут быть выбраны условия упругого отражения частиц от стенки, а при столкновении частиц с поршнем следует использовать выражения (11).

Для определенности будем вычислять новое положение поршня перед выполнением каждого шага по времени. Для этого нам нужно найти текущее значение давления P , скорости поршня v_p и координату нового положения поршня L_z . Тогда при выполнении шага по времени мы можем просчитать столкновения со стенками и поршнем и выполнить необходи-

мые изменения координат и скоростей частиц. В случае столкновения частиц с поршнем обычно достаточно разместить столкнувшиеся частицы на поверхности поршня.

1.5 Вычисление средних

Метод молекулярной динамики позволяет найти нам мгновенные значения микроскопических величин системы, таких как координаты и скорости частиц. С помощью микроскопических величин можно вычислить мгновенные значения макроскопических величин системы, например: энергии, полного импульса, момента инерции. Однако мгновенные значения редко представляют практический интерес, поскольку в экспериментах наблюдаются средние значения физических величин. В статистической физике различают два вида средних: среднее по ансамблю и среднее по времени [7]. В соответствии с эргодической гипотезой [7] среднее по времени совпадает со средним по ансамблю.

Важной характеристикой системы является температура. Она может быть выражена через среднюю кинетическую энергию частиц системы по формуле

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} \right\rangle = \frac{s}{2} k_B T, \quad (14)$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по времени или по ансамблю, а s — число степеней свободы системы. В случае замкнутой системы $s = 3(N - 1)$, а в случае систем с постоянной температурой или давлением $s = 3N$.

В молекулярной динамике мы изучаем эволюцию во времени одной и той же системы, поэтому для вычисления средних значений физических величин воспользуемся усреднением по времени. Так, среднее физической величины Ψ за k шагов моделирования будем искать по формуле

$$\langle \Psi \rangle_k = \frac{1}{k\Delta t} \int_0^{k\Delta t} \Psi(t) dt \approx \frac{1}{k} \sum_{j=0}^{k-1} \Psi(j\Delta t) = \frac{1}{k} \sum_{j=0}^{k-1} \Psi_j. \quad (15)$$

1.6 Начальные условия

Нам осталось задать координаты и скорости частиц в начальный момент времени. Будем считать, что в начальный момент времени частицы распределены по кубической клетке равномерно, то есть, система разбита на кубики с объемом V/N , и в центре каждого кубика находится частица.

Скорости частиц определим следующим образом. Зададим максимальное значение проекции скорости частиц v_{max} в начальный момент времени. Определим сначала проекции скоростей всех частиц случайным образом из интервала $[-v_{max}, v_{max}]$. При этом распределение скоростей в начальный момент времени будет равномерным. Затем сосчитаем полный импульс системы по формуле

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i.$$

Поскольку суммарный импульс системы в начальный момент времени должен обращаться в ноль, вычтем из скорости каждой частицы в начальный момент времени \mathbf{p}/N . Полученные скорости мы и будем использовать в качестве начальных. Заметим, что в сложных задачах, когда, например, система очень медленно приходит в состояние равновесия, используют “ступенчатое” задание начальных условий. Сначала задают начальные условия относительно произвольно. Затем запускают моделирование. В какой-то момент делают снимок координат и скоростей всех частиц системы. Этот снимок берут в качестве начальных условий для следующего этапа моделирования. Эти шаги выполняют несколько раз.

1.7 Обезразмеривание

В задачах моделирования крайне важно предварительно провести процедуру обезразмеривания, то есть, переписать все уравнения, описывающие эволюцию системы в безразмерном виде. Кроме того процедура обезразмеривания часто позволяет выявить характерные масштабы в исследуемых системах, определить границы применимости тех или иных методов. Также это крайне удобно с точки зрения вычислений: не приходится задумываться, с величинами какого порядка мы работаем, что с чем сравниваем, и мал

ли конкретный параметр или велик.

Обезразмеривание преследует две цели: (1) упростить уравнения, исключив из них “лишние” константы и величины; (2) определить фактическое количество и набор параметров, определяющих динамику системы. Проведем обезразмеривание в нашей модели.

В нашей задаче размерными величинами являются параметры потенциала (2): σ — длина и ε — энергия. Еще одной размерной величиной является масса частицы m . Объем системы V имеет такую же размерность, как и σ^3 , и нет необходимости включать его в список величин, с помощью которых мы будем обезразмеривать задачу. Аналогично для микроканонического ансамбля суммарная энергия системы имеет такую же размерность, что и ε . Таким образом, нам достаточно использовать три величины σ , ε и m , чтобы обезразмерить уравнения движения. На основе σ , ε и m мы можем строить любые размерности, встречающиеся в нашей задаче.

Если все величины, имеющие размерность длины, поделить на σ , то мы получим безразмерные расстояния. Аналогичным образом энергетические характеристики системы можно поделить на ε и получить безразмерные значения. Из выражения для кинетической энергии несложно получить, что размерность времени будет иметь величина $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$. Тогда безразмерное время будет иметь вид $t^* = t/\tau$. Здесь и далее безразмерные величины мы будем обозначать звездочкой. Уравнения движения (4) в безразмерной форме примут вид

$$\frac{d\mathbf{r}_i^*}{dt^*} = \mathbf{v}_i^*, \quad \frac{d\mathbf{v}_i^*}{dt^*} = \mathbf{a}_i^*. \quad (16)$$

Аналогичным образом можно переписать уравнения для моделирования (7) и обезразмерить начальные условия. Обратим внимание, что наша задача стала полностью безразмерной, в ней не осталось ни одного размерного параметра. Именно обезразмеренные уравнения мы и будем использовать при моделировании.

Лабораторная работа 1.1. Моделирование динамики замкнутой системы многих частиц

Целью настоящей работы является исследование поведения замкнутой системы многих частиц методом молекулярной динамики.

Содержание работы

1. Выпишите математическую модель для моделирования динамики системы. Проведите обезразмеривание системы уравнений. Определите какие безразмерные величины являются начальными данными, а какие параметрами математической модели.
2. Оцените при каких значениях начальных скоростей частиц в результате моделирования получится газ, а при каких значениях могут образовываться капли. Оценку выполните из тех соображений, что в газообразном состоянии кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, должна быть больше, чем минимальное значение потенциальной энергии $u(r_{ij})$, взятое по модулю. Полученную оценку используйте для выбора значения параметра v_{max} . Задайте v_{max} много меньше полученной оценки и сравните значения потенциальной и кинетической энергий системы по прошествии некоторого времени, сделайте выводы. Какие еще условия должны соблюдаться, чтобы в результате моделирования получался газ?
3. Изучите реализацию метода молекулярной динамики (код программы прилагается). Пояснения к коду программы смотрите в Приложении к разделу 1.
4. Изучите распределение скоростей частиц в газообразной фазе. Напишите функцию для расчета средних моментов скоростей. Средний момент n -того порядка проекции скорости на ось x вычисляется по формуле

$$\langle M_x^{(n)} \rangle_k = \left\langle \sum_{i=1}^N v_{ix}^n \right\rangle_k ,$$

Проведите усреднение при $k = 100$. Сравните полученные результаты с первыми пятью моментами для распределения Максвелла.

5. Исследуйте, как быстро система приходит в состояние равновесия в зависимости от значений N , v_{max} и Δt . Критерием прихода системы к равновесию считайте установление постоянной температуры, которая связана с кинетической энергией системы соотношением (14). Объясните, почему в (14) для рассматриваемой системы $s = 3(N - 1)$.
6. Убедитесь, что полная энергия системы при моделировании сохраняется. Для этого изучите отклонение текущего значения полной энергии от его начального значения. Будем считать, что энергия сохраняется, если модуль отклонения текущего значения энергии от начального много меньше начального значения энергии.
7. Напишите функцию для расчета радиальной функции распределения $g(r)$. Радиальная функция распределения позволяет определить вероятность нахождения частицы на расстоянии r от заданной частицы. Радиальная функция распределения имеет вид

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2},$$

где $n(r)\Delta r$ — среднее число частиц, расположенных на расстояниях от r до $r + \Delta r$ от заданной частицы. Радиальную функцию несложно получить, поскольку в каждый момент времени известны координаты всех частиц. Для нахождения $n(r)$ разобьем диапазон возможных расстояний между частицами r на интервалы длиной Δr и посчитаем среднее число частиц, попадающих в каждый интервал. Это число частиц и будет как раз $n(r)\Delta r$. Усреднение $n(r)$ выполняйте по $k = 100$ шагам по времени.

8. Получите радиальную функцию в газообразной фазе и в случае наличия капель. Сделайте выводы. На каких расстояниях r имеет смысл рассчитывать радиальную функцию распределения в нашей модели?

Лабораторная работа 1.2. Моделирование динамики системы многих частиц при постоянной температуре или давлении

Целью настоящей работы является исследование поведения системы многих частиц при постоянной температуре или давлении методом молекулярной динамики.

Содержание работы

1. Выпишите математическую модель для моделирования динамики системы. Проведите обезразмеривание системы уравнений. Определите какие безразмерные величины являются начальными данными, а какие параметрами математической модели.
2. Оцените при каких значениях начальных скоростей частиц в результате моделирования получится газ, а при каких значениях могут образовываться капли. Оценку выполните из тех соображений, что в газообразном состоянии кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, должна быть больше, чем минимальное значение потенциальной энергии $u(r_{ij})$, взятое по модулю. Полученную оценку используйте для выбора значения температуры стенки T_w , исходя из выражения (14). Задайте T_w много меньше полученной оценки и сравните значения потенциальной и кинетической энергий системы по прошествии некоторого времени, сделайте выводы. Какие еще условия должны соблюдаться, чтобы в результате моделирования получался газ?
3. Изучите реализацию метода молекулярной динамики (код программы прилагается). Пояснения к коду программы смотрите в Приложении к разделу 1.
4. Изучите распределение скоростей частиц в газообразной фазе. Напишите функцию для расчета средних моментов скоростей. Средний момент n -того порядка проекции скорости на ось x вычисляется по формуле

$$\langle M_x^{(n)} \rangle_k = \left\langle \sum_{i=1}^N v_{ix}^n \right\rangle_k ,$$

Проведите усреднение при $k = 100$. Сравните полученные результаты с первыми пятью моментами распределения Максвелла.

5. Исследуйте, как быстро система приходит в состояние равновесия в зависимости от значений N , v_{max} , T_w и Δt . Критерием прихода системы к равновесию считайте установление постоянной температуры, которая связана с кинетической энергией системы соотношением (14). Объясните, почему в (14) для рассматриваемой системы $s = 3N$.
6. Напишите функции для расчета средней энергии системы и средне-квадратичного отклонения энергии системы. Убедитесь, что средняя энергия системы сохраняется после прихода системы к равновесию. Усреднение проводите по 100 шагам моделирования.
7. Модифицируйте программу для случая системы при постоянном внешнем давлении. Используйте рекомендации из раздела 1.4.3. Убедитесь в работоспособности алгоритма. Проверьте, что система приходит в равновесие.

Приложение. Комментарии к коду программ

Прилагаемая программа на языке C снабжена подробными комментариями. Программа реализует моделирование методом молекулярной динамики в безразмерных переменных.

Сначала приведены функции, вычисляющие силу, действующую на частицу, кинетическую и потенциальную энергию системы. Особое внимание следует обратить на функцию `time_step`, реализующую расчет координат, скоростей и ускорений для одного шага по времени. Далее следуют функции, которые собирают данные для построения распределения по скоростям. Эти функции можно не изучать подробно.

Важная функция `initialize` задает начальные координаты и скорости частиц. В этой функции следует разобраться подробно.

Далее идет вспомогательный блок, необходимый для графического отображения распределения по координатам.

Наконец, основной является функция `main`, где собственно и происходит выполнение моделирования.

При запуске программы следует ввести число частиц N , максимальное значение проекции скорости v_{max} и шаг по времени Δt . В случае работы 1.2. также потребуется ввести температуру T_w . Начнется процесс моделирования. При нажатии комбинации клавиш Ctrl+C, вычисления приостановятся. Далее следуйте инструкциям на экране.

2 Метод Монте-Карло

2.1 Вычисление интегралов простейшим методом Монте-Карло

Представим себе прямоугольник высотой h и длиной $b - a$ такой, что функция $f(x)$ лежит внутри него (Рис. 3). Мы хотим сосчитать

$$F = \int_a^b f(x) dx. \quad (17)$$

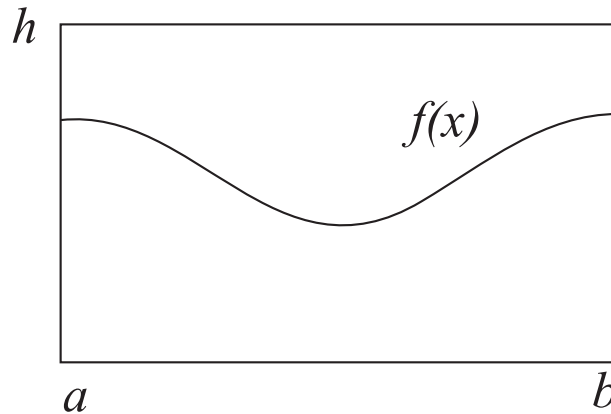


Рис. 3:

Генерируем n пар случайных равномерно распределенных чисел x_l и y_l , удовлетворяющих условиям $a \leq x_l \leq b$ и $0 \leq y_l \leq h$. Доля точек (x_l, y_l) , которые удовлетворяют условию $y_l \leq f(x_l)$, представляет собой оценку отношения интеграла от функции $f(x)$ к площади прямоугольника. Отсюда оценка F_n определяется выражением

$$F_n = A \frac{n_s}{n} \quad (18)$$

где n_s — число точек, лежащих под кривой, n — общее количество точек, а A — площадь прямоугольника.

Другая разновидность метода Монте-Карло основывается на теореме, гласящей, что интеграл (18) определяется средним значением подынтегральной функции $f(x)$ на отрезке $a \leq x \leq b$. Для вычисления этого среднего возьмем x_l случайным образом и произведем выборку значений $f(x)$. Оценка F_n одномерного интеграла (18) методом “выборочного среднего” выражается формулой

$$F_n = (b - a)\langle f \rangle = \frac{b - a}{n} \sum_{l=1}^n f(x_l), \quad (19)$$

где x_l случайные числа, равномерно распределенные на отрезке $a \leq x_l \leq b$, а n — количество испытаний. Оказалось, что формула (19) особенно эффективна при расчете многомерных интегралов.

Может показаться странным, что с помощью детерминированного компьютера удастся генерировать последовательности “случайных” чисел. Создание качественного генератора случайных чисел представляет собой достаточно сложную задачу. Пока нас вполне устроит использование “псевдослучайных” последовательностей, генераторы которых предусмотрены в языках программирования.

Годом рождения метода Монте-Карло считается 1949 год, когда в свет выходит статья Метрополиса и Улама “Метод Монте-Карло” [8]. Название метода происходит от названия города в княжестве Монако, широко известного своими казино, поскольку именно рулетка является одним из самых широко известных генераторов случайных чисел. Название было предложено Метрополисом в честь его дяди, который был азартным игроком.

2.2 Анализ погрешности метода Монте-Карло

Одной возможной мерой погрешности является дисперсия Δ^2 , определяемая выражением

$$\Delta^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2, \quad (20)$$

где

$$\langle f \rangle = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n f(x_l) \quad (21)$$

и

$$\langle f^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n f(x_l)^2. \quad (22)$$

Величина Δ^2 называется стандартным отклонением. Если бы функция f не зависела от x , то Δ равнялось бы нулю. Одним из условий, которому должна удовлетворять мера погрешности, является ее убывание с ростом n . Один из способов уменьшения погрешности заключается в проведении серии дополнительных расчетов по n испытаний в каждом. Каждый такой расчет дает среднее значение, или измерение, которое мы обозначим Ψ_α . Эти измерения, вообще говоря, не будут одинаковыми, поскольку каждое измерение производится со своей последовательностью случайных чисел. Качественно величина разброса измерений служит мерой погрешности одного измерения. Предположим, имеется набор из j измерений $\{\Psi_\alpha\}$, состоящих из одинакового числа испытаний. Удобной мерой разброса этих измерений является стандартное отклонение средних Δ_j , которое мы определим как

$$\Delta_j^2 = \langle \Psi^2 \rangle - \langle \Psi \rangle^2, \quad (23)$$

где

$$\langle \Psi \rangle = \frac{1}{j} \sum_{\alpha=1}^j \Psi_\alpha = \frac{1}{jn} \sum_{\alpha=1}^j \sum_{l=1}^n \Psi(x_{l\alpha}) \quad (24)$$

и

$$\langle \Psi^2 \rangle = \frac{1}{j} \sum_{\alpha=1}^j \Psi_\alpha^2. \quad (25)$$

Можно аналитически получить оценку

$$\Delta_j = \Delta / \sqrt{n}. \quad (26)$$

Таким образом, использование статистически независимых серий позволяет уменьшить погрешность при выполнении расчетов.

2.3 Метод Монте-Карло и канонический ансамбль

Используем теперь метод Монте-Карло для моделирования равновесных свойств систем с многими степенями свободы. Рассмотрим сначала систему, у которой число частиц N и объем V фиксированы. Будем считать, что система находится в тепловом контакте с окружающей средой. За счет этого теплового контакта осуществляется обмен энергией между лабораторной системой и окружающей средой в виде тепла. Обычно исследуемая система мала по сравнению с окружающей средой. Большая система, имеющая намного больше степеней свободы, называется резервуаром или термостатом. Предположим, кроме того, что влиянием внешних параметров, таких, как гравитационные и магнитные поля, можно пренебречь. Заметим, что условие постоянства полной энергии здесь относится к составной системе, состоящей из исследуемой системы и резервуара, а энергия исследуемой системы может меняться. Представим себе большое число воображаемых копий исследуемой системы и резервуара. Рассматриваемые как единое целое, исследуемая система вместе с резервуаром являются изолированными и могут быть описаны микроканоническим ансамблем. Поскольку нас интересуют равновесные значения физических величин, описывающих исследуемую систему, желательно знать вероятность P_s , с которой исследуемая система обнаруживается в состоянии s с энергией E_s . Ансамбль, который описывает распределение вероятностей состояний исследуемой системы, находящейся в тепловом равновесии с резервуаром, называется каноническим. Вообще, в качестве исследуемой системы может выступать любая макроскопическая система, которая гораздо меньше резервуара. Исследуемой системой может быть столь малый объект, как отдельная частица, если ее можно надежно выявить среди частиц резервуара.

Вероятность P_s в каноническом ансамбле описывается распределением Гиббса [7]

$$P_s = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_s), \quad (27)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$, T — температура, Z — нормировочный множитель (статистическая сумма), выбираемый из условия равенства единице суммы по всем состояниям системы. Распределение вероятностей (27) также назы-

вается каноническим распределением. Отметим, что распределение Гиббса характеризуется температурой. Если предположить, что формула (27) применима для любой исследуемой системы, находящейся в тепловом равновесии с резервуаром, то мы увидим, что в каноническом ансамбле всякое макросостояние определяется параметрами T , N и V . По сравнению с этим в микроканоническом ансамбле макросостояние характеризуется величинами E , N и V .

Для классических систем выражение, в точности соответствующее формуле (27), получается для функции распределения в фазовом пространстве

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E(p, q)), \quad (28)$$

где q и p обозначают совокупность всех координат и импульсов частиц системы, нормировочный множитель Z определяется из условия

$$\frac{1}{Z} \int \exp(-\beta E(p, q)) dp dq = 1.$$

Среднее значение любой физической величины может быть вычислено с помощью распределения Гиббса по формуле

$$\langle \Psi \rangle = \frac{1}{Z} \int \Psi(p, q) \exp(-\beta E(p, q)) dp dq. \quad (29)$$

Задачу вычисления средних можно упростить, если учесть, что потенциал взаимодействия между частицами не зависит от импульсов частиц. Поэтому здесь можно выделить интегралы по импульсам и сосчитать их с помощью распределения Максвелла. Заметим, что для определения средних значений в системе из N частиц требуется вычислять $6N$ мерный интеграл или, после выделения интегралов по импульсам, $3N$ мерный. Прямой численный расчет такого объекта может быть весьма затруднительным. Мы воспользуемся для расчета методом Монте-Карло, который, как было рассмотрено выше, состоит в интегрировании по случайной выборке точек, вместо интегрирования по регулярной решетке.

Как и прежде будем считать, что система представляет собой параллелепипед со сторонами L_x , L_y и L_z , взаимодействие между частицами описывается с помощью потенциала Леннарда-Джонса (2) и на систему наложены периодические граничные условия. В этом случае скорости частиц

непрерывны. Энергия любой конфигурации будет зависеть от положений частиц, и полная энергия есть сумма кинетических и потенциальных энергий отдельных частиц.

Казалось бы, наиболее простой способ выполнения интегрирования состоит в том, чтобы поместить каждую из N частиц в случайное положение внутри системы. Затем можно сосчитать энергию получившейся конфигурации и придать ей вес $\exp(-\beta E(p, q))$. Задавая таким образом конфигурации многократно, мы сможем сосчитать интеграл с помощью формулы вида (19). Однако такой способ оказывается крайне невыгодным с вычислительной точки зрения, поскольку в подавляющем большинстве случаев вес $\exp(-\beta E(p, q))$ случайной конфигурации будет очень мал. Рассмотрим модификацию метода Монте-Карло, в которой вместо случайного выбора конфигураций и придания им веса $\exp(-\beta E(p, q))$, мы будем выбирать конфигурации с вероятностью $\exp(-\beta E(p, q))$ и взвешивать их равномерно (с одинаковым весом).

Поместим N частиц в любую конфигурацию, например, на регулярную решетку. Затем выберем случайным образом одну из частиц и изменим ее координаты и скорость следующим образом

$$\begin{aligned} x_i &\rightarrow x_i + \sigma\delta, & y_i &\rightarrow y_i + \sigma\delta, & z_i &\rightarrow z_i + \sigma\delta, \\ v_{ix} &\rightarrow v_{ix} + v_m\delta, & v_{iy} &\rightarrow v_{iy} + v_m\delta, & v_{iz} &\rightarrow v_{iz} + v_m\delta, \end{aligned} \quad (30)$$

где v_m — характерная скорость частиц, например, среднеквадратичная скорость, δ — параметр корректировки координат и скоростей, лежащий в пределах от 0 до 1. Чем меньше этот параметр, тем слабее будет изменение текущей конфигурации системы.

Затем сосчитаем изменение энергии системы ΔE , вызванное смещением частицы. Если энергия системы уменьшилась или не изменилась, то есть, $\Delta E \leq 0$, то мы принимаем изменение конфигурации системы, присвоив частице ее новое положение и скорость. Если же $\Delta E > 0$, то мы принимаем изменение конфигурации с вероятностью $W = \exp(-\beta \Delta E)$. Это означает, что если мы возьмем случайное число ξ , лежащее в пределах от 0 до 1, и если $\xi \leq W$, то мы принимаем новые положение и скорость частицы. Если же $\xi > W$, то мы возвращаем частицу в ее исходное положение. Затем, в

независимости от того, приняли мы или нет новые положение и скорость частицы, мы считаем, что система перешла в новую конфигурацию и можно выполнять следующий шаг моделирования.

После выполнения достаточно большого числа n таких шагов мы можем вычислить средние значения интересующих нас величин по формуле

$$\langle \Psi \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \Psi_j, \quad (31)$$

где Ψ_j — значение величины Ψ после выполнения j шагов.

Заметим, что при смещении частиц согласно (30) с отличной от нуля вероятностью, любая частица сможет достичь любой точки системы за достаточно большое число шагов. А значит, мы сможем побывать во всех возможных конфигурациях системы. Конфигурации генерируются с вероятностью, пропорциональной требуемой вероятности, и поэтому все средние превращаются в арифметические средние, как в формуле (31). Оценить этим способом статистическую сумму Z невозможно. Роль переменной ξ можно пояснить следующим образом. Величина W принимает значения от 0 до 1. Представим себе отрезок $[0, 1]$, который разбили на 2 отрезка с длинами W и $1 - W$. Затем на отрезок $[0, 1]$ бросается случайное число ξ . В зависимости от того, на какой из двух отрезков W и $1 - W$ попало число ξ , и принимается решение о переходе системы в новое состояние.

Описанный выше алгоритм был предложен Метрополисом и др. [9]. В задачах статистической механики выражения “метод Монте-Карло” и “метод Метрополиса” — почти синонимы.

Сформулируем теперь по шагам алгоритм Метрополиса на примере системы частиц.

2.3.1 Алгоритм Метрополиса для канонического ансамбля

1. Формируем начальную конфигурацию.
2. Производим случайное пробное изменение в конфигурации. Например, выбираем случайную частицу и пробуем переместить ее на случайное расстояние и случайным образом изменить ее скорость.

3. Вычисляем ΔE , то есть, изменение энергии системы, обусловленное произведенным пробным изменением конфигурации.
4. Если ΔE меньше или равно нулю, то принимаем новую конфигурацию и переходим к шагу 8.
5. Если ΔE положительно, вычисляем “вероятность перехода”

$$W = \exp(-\beta\Delta E).$$

6. Генерируем случайное число ξ в интервале $(0, 1)$.
7. Если $\xi \leq W$, то новую конфигурацию принимаем, в противном случае сохраняем предыдущую конфигурацию.
8. Определяем значения требуемых физических величин в текущей конфигурации.
9. Повторяем шаги 2–8 для получения достаточного числа n конфигураций или “испытаний”.
10. Вычисляем средние по конфигурациям по формуле (31).
11. Выполняем шаги 1–10 для получения статистически независимых серий измерений. Вычисляем средние значения по средним значениям серий по формуле (24).

2.3.2 Выборка по значимости

Алгоритм Метрополиса основана на так называемом методе выборки по значимости. Поясним этот метод на простом примере. Как мы видели ранее, оценка погрешности метода Монте-Карло пропорциональна Δ . Поэтому желательно использовать метод вычисления, который уменьшает Δ и повышает эффективность каждого испытания. В качестве примера этого метода введем положительную функцию $p(x)$ такую, что

$$\int_a^b p(x)dx = 1. \quad (32)$$

Тогда интеграл (17) можно переписать в виде

$$F = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{p(x)} \right] p(x) dx. \quad (33)$$

Мы можем вычислить интеграл (33), производя выборку в соответствии с “распределением вероятности” $p(x)$ и конструируя сумму

$$F_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i)}{p(x_i)}. \quad (34)$$

Фактически, это выражение означает, что мы считаем вклад в сумму слагаемых вида $f(x_i)/p(x_i)$, но каждое слагаемое берется с весом $p(x_i)$. Заметим, что для однородного случая $p(x) = 1/(b - a)$ и (34) переходит в (19). Мы хотим выбрать функцию $p(x)$ так, чтобы дисперсия подынтегрального выражения $f(x)/p(x)$ была минимальна. Выбор функции $p(x)$ представляет сложную проблему. Однако, в реальных физических задачах ее удастся подобрать, поскольку зачастую известны статистические свойства изучаемых систем. Удобно выбирать функцию $p(x)$, которая ведет себя как $f(x)$ там, где $f(x)$ велика. Если мы сумеем подобрать подходящую $p(x)$, то подынтегральное выражение будет медленно меняющейся функцией и, следовательно, дисперсия уменьшится.

2.4 Двумерная модель Изинга

Одной из простейших моделей, используемых в статистической физике для моделирования фазовых переходов в магнитных веществах или бинарных составах, является модель Изинга. Данная модель относится к широкому классу решеточных моделей, в которых рассматриваются локальные взаимодействия. В простейшем случае это взаимодействия между ближайшими узлами решетки. В магнитных системах локальные взаимодействия обусловлены спинами, расположенными в узлах решетки. Спины могут представлять собой, например, магнитные моменты атомов в твердом теле, взаимодействующие друг с другом и внешним магнитным полем. Модель была предложена Ленцем и исследована его дипломником Изингом с целью изучения фазового перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Изинг рассчитал термодинамические свойства модели в

одномерной постановке и нашел, что в ней фазовый переход отсутствует. Однако в двумерном и трехмерном случаях модель Изинга действительно обнаруживает переход.

Рассмотрим решетку, содержащую N узлов, и предположим, что с каждым узлом решетки i связано число s_i , где $s_i = +1$, если спин ориентирован “вверх” (или вдоль внешнего поля), и $s_i = -1$, если он ориентирован “вниз”. Любая конкретная конфигурация, то есть, микросостояние решетки, задается набором переменных $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ для всех узлов решетки.

Полная энергия E при наличии магнитного поля H в модели Изинга равняется

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle, i < j=1}^N s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i, \quad (35)$$

где первая сумма в (35) берется по всем ближайшим соседним парам спинов $\langle i, j \rangle$, а вторая сумма — по всем спинам решетки. Константа обменного взаимодействия J является мерой силы взаимодействия между ближайшими соседними спинами. Если $J > 0$, то состояния $\uparrow\uparrow$ и $\downarrow\downarrow$, которые характеризуются одинаковой ориентацией спинов ближайших соседей, энергетически выгоднее по сравнению с состояниями $\uparrow\downarrow$ и $\downarrow\uparrow$, у которых соседние спины ориентированы в противоположные стороны.

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \uparrow \\ E = -J & & E = +J \end{array}$$

Рис. 4: Энергия взаимодействия между ближайшими соседними спинами в отсутствии внешнего магнитного поля

Следовательно, можно ожидать, что для $J > 0$ состояние с наименьшей полной энергией является ферромагнитным, то есть, в среднем суммарное число спинов, ориентированных в одном направлении, не равно нулю. Если $J < 0$, предпочтительнее состояния $\uparrow\downarrow$ и $\downarrow\uparrow$, для которых соседние спины антипараллельны, и можно ожидать, что состояние с наименьшей энергией является антиферромагнитным, то есть, спины упорядочены через один. Если наложить внешнее магнитное поле H , направленное вверх, то спины \uparrow и \downarrow приобретают дополнительную внутреннюю энергию, равную $-H$ и

$+H$ соответственно. Отметим, что H измеряется в таких единицах, что магнитный момент на спин равен 1.

В основу модели Изинга положен ряд упрощающих предположений. Пренебрегается кинетической энергией атомов, связанных с узлами решетки. В энергии взаимодействия учитывается вклад только ближайших соседей и предусматривается только два дискретных состояния для спинов. Наибольшее распространение для спиновых систем Изинга получила динамика “опрокидывания спина”. В этой динамике спин выбирается случайным образом и пробное изменение (испытание Монте-Карло) соответствует опрокидыванию спина из состояния \uparrow в \downarrow или из \downarrow в \uparrow .

В этом разделе мы рассмотрим моделирование ферромагнетиков. Ферромагнетики проявляют спонтанную намагниченность, то есть, намагниченность при отсутствии внешнего магнитного поля. Эта ненулевая намагниченность присутствует только при температуре ниже вполне определенной температуры T_c , называемой температурой Кюри или критической температурой. При температурах $T > T_c$ намагниченность пропадает. Тем самым T_c отделяет хаотическую фазу при $T > T_c$ от ферромагнитной фазы при $T < T_c$.

Механизм ферромагнетизма имеет квантовомеханическую природу. Несмотря на это, изучение классической модели Изинга в двумерной и трехмерной постановках полезно для понимания свойств магнитных систем в окрестности фазового перехода. Однако в силу своего классического характера и пренебрежения другими спиновыми компонентами модель Изинга не дает полного описания ферромагнетизма, особенно при температурах значительно ниже T_c . В частности, в модели Изинга предполагается, что отдельные моменты локализованы, и поэтому модель Изинга не применима к металлам, таким, как железо и никель. Для исследования свойств модели Изинга нам необходимо конкретизировать, какие физические свойства представляют интерес, и разработать программу их вычисления. К рассматриваемым равновесным характеристикам относятся средняя энергия $\langle E \rangle$, средняя намагниченность $\langle M \rangle$, теплоемкость C и магнитная восприимчивость χ .

Суммарный магнитный момент, или намагниченность M , определяется

формулой

$$M = \sum_{i=1}^N s_i. \quad (36)$$

Интерес представляют средние значения величины $\langle M \rangle$ и среднеквадратичное отклонение $\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$ как функции температуры системы и наложенного магнитного поля.

Один из методов измерения C при постоянном внешнем магнитном поле вытекает из определения

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}. \quad (37)$$

Другой метод измерения C основан на использовании связи теплоемкости со статистическими флуктуациями полной энергии в каноническом ансамбле

$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (38)$$

Магнитная восприимчивость χ является другим примером “функции отклика”, поскольку она характеризует способность системы откликаться или опрокидываться за счет изменения во внешнем магнитном поле. Изотермическая магнитная восприимчивость при нулевом поле определяется посредством термодинамической производной

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H}. \quad (39)$$

Восприимчивость при нулевом поле можно связать с флуктуациями намагниченности в системе:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2), \quad (40)$$

где $\langle M \rangle$ и $\langle M^2 \rangle$ отвечают нулевому полю. Соотношения (38) и (40) являются примерами общего соотношения между функциями отклика и равновесными флуктуациями.

Поскольку нас интересуют свойства бесконечной системы, нужно учесть краевые условия. В качестве краевого условия мы выберем периодические граничные условия. Фактически, это означает, что в энергию (35) требуется включить дополнительные члены, описывающие взаимодействие узлов с номерами 1 и N .

Теперь, когда мы конкретизировали некоторые интересующие нас равновесные величины, нам надо реализовать алгоритм Метрополиса. В отличие от предыдущего раздела, описываемая система не является классической. Поэтому здесь мы будем пользоваться распределением (27), а не (28). Сам же алгоритм Метрополиса совпадает с приведенным в предыдущем разделе. Отличие состоит только в том, что на втором шаге вместо изменения координат и скорости случайно выбранной частицы мы будем изменять ее спин на противоположный.

2.5 Микроканонический ансамбль

Рассмотрим теперь замкнутую систему, у которой число частиц N , объем V и полная энергия E фиксированы. Предположим, кроме того, что система изолированная, то есть, влиянием внешних параметров можно пренебречь. В общем случае замкнутая макроскопическая система стремится перейти в стационарное равновесное состояние с максимальным беспорядком, или энтропией. Макросостояние системы характеризуется величинами N , V и E . На микроскопическом уровне существует в общем случае громадное число различных способов, иначе говоря конфигураций, в которых может реализовываться данное макросостояние (N, V, E) . Каждая конкретная конфигурация, или микросостояние, является достижимой, если его характеристики соответствуют данному макросостоянию.

Раз у нас нет никаких причин предпочесть одно микросостояние другому, разумно постулировать, что в любой данный момент времени система с равной вероятностью может оказаться в любом из своих достижимых микросостояний. Чтобы точнее выразить этот постулат равных априорных вероятностей, представим себе изолированную систему с Ω достижимыми состояниями. Вероятность найти систему в микросостоянии s равна

$$P_s = \begin{cases} 1/\Omega, & \text{если } s \text{ достижимо,} \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (41)$$

Сумма P_s по всем Ω равна единице. Средние от физических величин можно определять двумя способами. В обычном лабораторном эксперименте измерение физических величин производят в течение достаточно большого

промежутка времени, чтобы в системе успело реализоваться большое число ее достижимых микросостояний. С точки зрения такого усреднения по времени смысл вероятностей в формуле (41) заключается в том, что величина P_s дает долю времени, которую одна система за время последовательности наблюдений находится в данном микроскопическом состоянии s .

Несмотря на простой смысл средних по времени, удобно сформулировать статистические средние в данный момент времени. Вместо проведения измерений на одной системе представим себе совокупность, или ансамбль, систем, которая составлена из идентичных воображаемых копий, характеризующихся одним и тем же макросостоянием. Количество систем в ансамбле равно числу возможных микросостояний. Ансамбль систем, характеризуемый величинами (N, V, E) и описываемый распределением вероятностей вида (41), называется микроканоническим ансамблем. Предположим, что некоторая физическая величина Ψ имеет значение Ψ_s , когда система находится в состоянии s . Тогда среднее от Ψ по ансамблю дается выражением

$$\langle \Psi \rangle = \sum_s \Psi_s P_s, \quad (42)$$

где P_s определено в (41).

2.5.1 Моделирование методом Монте-Карло

Зададимся вопросом, как можно выполнить усреднение по ансамблю при заданных N , V и E . Поскольку в системе фиксирована энергия, то алгоритм Метрополиса здесь не применим. В качестве одного из способов можно было бы перебрать все микросостояния с заданной энергией и вычислить средние по ансамблю от требуемых физических величин, как мы это делали в наших примерах. Очевидная процедура — это зафиксировать N и V , изменить случайным образом координаты и скорости отдельных частиц и принять конфигурацию, если она имеет требуемую полную энергию E . Данная процедура, однако, весьма неэффективна, поскольку большинство конфигураций не будут иметь требуемую полную энергию и должны быть отвергнуты. Следуя духу метода Монте-Карло, желательно разработать практический метод получения репрезентативной выборки из полного

числа микросостояний.

Эффективная процедура Монте-Карло состоит в следующем. Представим себе макроскопическую систему, которая составлена из двух “подсистем”, а именно исходной рассматриваемой системы, называемой далее системой, и подсистемы, состоящей из одного элемента. Эта дополнительная степень свободы называется “демон”. Демон путешествует по системе и изменяет ее конфигурацию. Если требуемое изменение уменьшает энергию системы, то демон забирает себе избыток энергии. Если же требуемое изменение увеличивает энергию системы, то демон наоборот отдает энергию системе. Единственное ограничение состоит в том, что демон не может отдать больше энергии, чем у него есть в данный момент, поэтому, если у демона недостаточно энергии, изменение конфигурации системы не происходит. В итоге алгоритм принимает следующий вид:

1. Формируем начальную конфигурацию. Начальная энергия демона равна 0.
2. Выбираем случайным образом частицу и производим пробное изменение ее координат и скорости согласно выражению (30).
3. Вычисляем изменение энергии системы ΔE , обусловленное изменением координат и скорости частицы.
4. Если пробное изменение уменьшает или не изменяет энергию системы ($\Delta E \leq 0$), то новая конфигурация принимается, и энергия демона увеличивается на ΔE .
5. Если пробное изменение увеличивает энергию системы ($\Delta E > 0$), и энергия демона больше, чем ΔE , то новая конфигурация принимается, и энергия демона уменьшается на ΔE . В противном случае новая конфигурация отбрасывается, и частица сохраняет свои старые координаты и скорость.
6. Повторяем шаги 2–5 для получения достаточного числа n конфигураций или “испытаний”.
7. Вычисляем средние по конфигурациям.

8. Выполняем шаги 1–7 для получения статистически независимых серий измерений. Вычисляем средние значения по средним значениям серий по формуле (24).

Через достаточно большое количество шагов, необходимых для установления равновесия, демон и система достигнут компромисса и “договорятся” на какую-то среднюю для каждого энергию. Полная энергия остается постоянной, и, поскольку демон представляет только одну степень свободы по сравнению с многими степенями свободы системы, можно предположить, что флуктуации энергии системы будут малы.

Заметим, что, с другой стороны, мы можем изучать распределение энергии демона E_d , а всю окружающую систему рассматривать как резервуар. Демон является исследуемой системой, микроканоническое состояние которой определяется только ее энергией. Демон находится с окружающей его системой в тепловом равновесии и его энергию можно описывать в рамках канонического ансамбля. Следовательно, вероятность $P(E_d)$ того, что демон имеет энергию E_d имеет вид (27), где теперь $E_s = E_d$.

Распределение (27) обеспечивает простой способ вычисления температуры T по средней энергии $\langle E_d \rangle$ демона. Поскольку $\langle E_d \rangle$ равняется

$$\langle E_d \rangle = \frac{\int E \exp(-\beta E) dE}{\int \exp(-\beta E) dE} = \beta^{-1} = k_B T, \quad (43)$$

то T есть средняя энергия демона, поделенная на k_B . Заметим, что результат $\langle E_d \rangle = k_B T$ в (43) справедлив, только если энергия демона может принимать непрерывные значения.

Лабораторная работа 2.1. Моделирование системы методом Метрополиса в каноническом ансамбле

Целью настоящей работы является исследование канонического ансамбля методом Метрополиса.

Содержание работы

1. Выпишите математическую модель (выражения для энергии соответствующего ансамбля) для моделирования методом Монте-Карло.

Определите набор входных параметров.

2. Выполните обезразмеривание уравнений и начальных параметров.
3. Выполните программу. Найдите средние значения кинетической и потенциальной энергий путем усреднения по последним k шагам метода Монте-Карло (самостоятельно модифицируйте программу). Значения k выбирайте самостоятельно таким образом, чтобы средние значения от серии к серии изменялись несильно.
4. Найдите распределение квадрата модуля скорости, усредняя по последним k шагам метода Монте-Карло.
5. Найдите наиболее вероятное значение квадрата модуля скорости частицы, исходя из найденного распределения.
6. Вычислите среднюю энергию отдельно взятой частицы и среднюю энергию системы на частицу.
7. Моделирование канонического ансамбля методом Монте-Карло проводится при фиксированной температуре. По аналогии с демоном для микроканонического ансамбля, найдите температуру газа, используя в качестве демона одну из частиц газа. Сравните найденную температуру с температурой термостата.

Лабораторная работа 2.2. Моделирование системы методом Монте-Карло в микроканоническом ансамбле

Целью настоящей работы является исследование микроканонического ансамбля методом Монте-Карло.

Содержание работы

1. – 5. См. шаги 1.–5. из лабораторной работы 2.1.
6. Вычислите среднюю энергию демона и среднюю энергию системы на частицу. Зависят ли результаты, полученные в п. п. 3 и 4, от того, выбираются ли частицы случайно или последовательно?

7. Моделирование микроканонического ансамбля методом Монте-Карло проводится при фиксированной полной энергии независимо от температуры. Определим температуру соотношением (14). Используя это соотношение, получите температуру. Связана ли полученная температура со средней энергией демона?
8. Добавьте к программе подпрограмму, которая вычисляет распределение вероятностей $P(E_d)$ демона и его среднюю энергию. Нарисуйте график логарифма $P(E_d)$ как функцию от E_d и проверьте формулу (27). Оцените соответствующую величину $k_B T$.
9. Определите величину $k_B T$ из выражения (43). Совпадают ли ваши две оценки $k_B T$?

Лабораторная работа 2.3. Двумерная модель Изинга

Целью настоящей работы является исследование двумерной модели Изинга методом Монте-Карло в каноническом ансамбле.

Содержание работы

1. Выпишите математическую модель (выражения для энергии в модели Изинга) для моделирования методом Монте-Карло. Определите набор входных параметров.
2. Выполните обезразмеривание уравнений и начальных параметров.
3. Выполните программу. Найдите средние значения энергии и намагниченности. Здесь и в других заданиях расчеты проводите путем усреднения по последним k шагам метода Монте-Карло (самостоятельно модифицируйте программу). Значения k выбирайте самостоятельно таким образом, чтобы средние значения от серии к серии изменялись несильно.
4. Найдите среднее значение поля, при котором в среднем половина частиц имеет спин, смотрящий против поля. Найдите при заданном поле среднее число частиц со спинами, направленными вверх и вниз.

5. Задания 3 и 4 выполните при разных J (положительных и отрицательных) при одной и той же температуре.
6. Реализуйте в программе возможность изменения температуры и моделируйте фазовый переход. Постройте зависимости средних энергии, намагниченности, теплоемкости и восприимчивости от температуры.

Приложение. Комментарии к коду программ

Прилагаемые программы `monte-carlo-metropolis.c` для работы 2.1. и `monte-carlo-isolate.c` для работы 2.2. на языке C снабжены подробными комментариями. Программы реализуют моделирование методом Монте-Карло, соответственно, канонического и микроканонического ансамблей в безразмерных переменных.

Сначала приведены функции, вычисляющие энергию взаимодействия одной частицы, кинетическую и потенциальную энергию системы. Предполагается, что на систему наложены периодические граничные условия. При расчете энергии взаимодействия учитывается взаимодействие только с ближайшей копией каждой из частиц.

Особое внимание следует обратить на функции `metropolis_step` в работе 2.1. и `monte_carlo_step` в работе 2.2., реализующие расчет координат и скоростей для одного шага метода Монте-Карло. Здесь параметр `delta` задает, на какую долю можно изменять координаты и скорости частицы. В этой функции принимается решение об изменении или неизменении состояния системы в зависимости от энергии демона и энергии пробного изменения состояния системы.

Далее следуют функции, которые собирают данные для построения распределения по скоростям и осуществляют запись и чтение данных о координатах и скоростях в файл. Эти функции можно не изучать подробно.

Важная функция `initialize` задает начальные координаты и скорости частиц. В этой функции следует разобраться подробно. По координатам частицы равномерно распределяются по объему системы (разберитесь, как), а проекции скоростей задаются случайным образом в пределах от $-V_{\max}$ до $+V_{\max}$. Также учитывается условие, что суммарный импульс системы

равен нулю.

Далее идет вспомогательный блок, необходимый для графического отображения распределения по координатам и скоростям.

Наконец, основной является функция `main`, где собственно и происходит выполнение моделирования.

При запуске программы следует ввести число частиц N , максимальное значение проекции скорости v_{max} и допустимую долю для расчета изменений координат и скорости частиц δ . В случае работы 2.1. также потребуются ввести температуру T . Начнется процесс моделирования. При нажатии комбинации клавиш Ctrl+C, вычисления приостановятся. Далее следуйте инструкциям на экране.

Прилагаемая программа `ising-metropolis.c` для работы 2.3. на языке C снабжена подробными комментариями. Программа реализует моделирование двумерной модели Изинга методом Монте-Карло в безразмерных переменных.

Сначала приведены функции, вычисляющие сумму спинов ближайших соседей, полную энергию системы и намагниченность. Предполагается, что на систему наложены периодические граничные условия.

Особое внимание следует обратить на функцию `metropolis_step`, реализующую расчет спинов частиц и энергии системы для одного шага метода Монте-Карло. В этой функции принимается решение об изменении или неизменении состояния системы в зависимости от энергии пробного изменения состояния системы.

Далее следуют функции, которые собирают данные для построения спинов частиц и осуществляют запись и чтение данных о спинах в файл. Эти функции можно не изучать подробно.

Важная функция `initialize` задает начальные значения спинов частиц. Спины задаются случайным образом.

Далее идет вспомогательный блок, необходимый для графического отображения распределения спинов частиц.

Наконец, основной является функция `main`, где собственно и происходит выполнение моделирования.

При запуске программы следует ввести размеры ячейки по осям x и

y , константу обменного взаимодействия J , внешнее поле H и температуру T . Начнется процесс моделирования. При нажатии комбинации клавиш Ctrl+C, вычисления приостановятся. Далее следуйте инструкциям на экране.

3 Броуновская динамика

3.1 Уравнение Ланжевена

При рассмотрении броуновского движения взвешенной частицы используется метод Ланжевена, в котором уравнение движения записывается в виде

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{1}{B} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{F}(t) \quad (44)$$

или

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{\mathbf{v}}{B} + \mathbf{F}(t), \quad (45)$$

где m — масса броуновской частицы, \mathbf{v}/B — сила трения, пропорциональная скорости, $\mathbf{F}(t)$ — случайная (стохастическая) сила, обладающая рядом статистических свойств. В простейшем случае (приближение белого шума) на случайную силу $\mathbf{F}(t)$ накладывают следующие ограничения

$$\langle F_\alpha(t) \rangle = 0, \quad (46)$$

$$\langle F_\alpha(t_1) F_\beta(t_2) \rangle = C \delta(t_1 - t_2) \delta_{\alpha\beta}. \quad (47)$$

Здесь угловыми скобками обозначено усреднение по ансамблю реализаций функции $\mathbf{F}(t)$, индексы α и β нумеруют проекции случайной силы, $\delta(t_1 - t_2)$ — дельта-функция Дирака, а $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера.

Функция $\langle F_\alpha(t_1) F_\beta(t_2) \rangle$ определяет степень статистической независимости величин $F_\alpha(t_1)$ и $F_\beta(t_2)$ и называется корреляционной функцией. С учетом эргодической гипотезы усреднение по ансамблю может быть заменено на усреднение по времени, тогда корреляционная функция может быть представлена в виде

$$\langle F_\alpha(t + \tau) F_\beta(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t F_\alpha(t' + \tau) F_\beta(t') dt'. \quad (48)$$

Возвращаясь назад к соотношениям (46) и (47), видим, что они описывают ситуацию, когда действия случайной силы в разные моменты времени статистически независимы, а сама случайная сила в среднем равна нулю.

3.2 Решение уравнения Ланжевена

Рассмотрим далее проекцию уравнения Ланжевена на ось x системы координат. Построим сначала решение однородного уравнения (45) с $\mathbf{F} = 0$. Получим

$$v_x(t) = u \exp\left(-\frac{t}{mB}\right). \quad (49)$$

Неоднородное уравнение с $\mathbf{F} \neq 0$ решим, считая, что $u = u(t)$. В качестве начального условия при $t = 0$ возьмем $v_x = v_{0x}$. Имеем

$$v_x(t) = v_{0x} \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) + \frac{1}{m} \int_0^t F_x(\tau) \exp\left(\frac{\tau - t}{mB}\right) d\tau. \quad (50)$$

Усредним по ансамблю реализаций случайных сил $F_x(t)$. Учитывая свойство (46), находим

$$\begin{aligned} \langle v_x(t) \rangle &= v_{0x} \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) + \frac{1}{m} \int_0^t \langle F_x(\tau) \rangle \exp\left(\frac{\tau - t}{mB}\right) d\tau = \\ &= v_{0x} \exp\left(-\frac{t}{mB}\right). \end{aligned} \quad (51)$$

Теперь рассмотрим $\langle v_x^2(t) \rangle$. Возведем (50) в квадрат и запишем произведение интегралов как двойной интеграл. Получаем

$$\begin{aligned} \langle v_x^2(t) \rangle &= v_{0x}^2 \exp\left(-\frac{2t}{mB}\right) + 2\frac{v_{0x}}{m} \exp\left(-\frac{2t}{mB}\right) \int_0^t \langle F_x(\tau) \rangle \exp\left(\frac{\tau}{mB}\right) d\tau + \\ &+ \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{2t}{mB}\right) \int_0^t \int_0^t \langle F_x(\tau) F_x(\tau_1) \rangle \exp\left(\frac{\tau + \tau_1}{mB}\right) d\tau_1 d\tau. \end{aligned} \quad (52)$$

Первый интеграл в (52) равен нулю (см. (46)), а двойной интеграл легко вычисляется при использовании свойства (47) корреляционной функции:

$$C \int_0^t \int_0^t \delta(\tau - \tau_1) \exp\left(\frac{\tau + \tau_1}{mB}\right) d\tau_1 d\tau = C \frac{mB}{2} \left[\exp\left(\frac{2t}{mB}\right) - 1 \right]. \quad (53)$$

В результате

$$\langle v_x^2(t) \rangle = v_{0x}^2 \exp\left(-\frac{2t}{mB}\right) + \frac{CB}{2m} \left[1 - \exp\left(-\frac{2t}{mB}\right)\right]. \quad (54)$$

При достаточно большом времени ($t \rightarrow \infty$) влияние начальных условий сглаживается. При этом $\langle v_x^2(t) \rangle$ принимает равновесное значение, равное $k_B T/m$. Поэтому с помощью (54) находим

$$\langle v_x^2(t) \rangle \rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{CB}{2m} = \frac{k_B T}{m}. \quad (55)$$

Отсюда получаем

$$C = \frac{2k_B T}{B}.$$

Из выражения (54) следует, что равновесное значение среднего квадрата скорости броуновской частицы установится лишь по прошествии времени, значительно превышающего $t \gg mB$.

Найдем теперь зависимость координаты броуновской частицы от времени. Воспользуемся соотношением (50) для скорости броуновской частицы, получаемом при интегрировании уравнения (45). Интегрируя выражение (50) для $v_x(t)$ по времени при начальном условии $x(0) = x_0$, получаем

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v_x(\tau) d\tau \quad (56)$$

или

$$x(t) = x_0 + mBv_{0x} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right)\right] + \frac{1}{m} \int_0^t \int_0^{\tau_1} F_x(\tau) \exp\left(\frac{\tau - \tau_1}{mB}\right) d\tau d\tau_1. \quad (57)$$

Меняя местами порядок интегрирования и снимая один интеграл, получаем

$$x(t) = x_0 + mBv_{0x} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right)\right] + B \int_0^t F_x(\tau) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau - t}{mB}\right)\right] d\tau. \quad (58)$$

Возведем равенство (58) в квадрат и усредним по ансамблю реализаций случайных сил $F_x(t)$. Получим

$$\langle x^2(t) \rangle = \left\{ x_0 + mBv_{0x} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right)\right] \right\}^2 + B^2 C \int_0^t \int_0^t \delta(\tau - \tau_1) \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau - t}{mB}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_1 - t}{mB}\right)\right] d\tau d\tau_1. \quad (59)$$

Снимем один интеграл за счет дельта-функции и вычислим оставшийся интеграл. Получаем

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle = & \\ = x_0^2 + 2x_0v_{0x}mB \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) \right] + v_{0x}^2m^2B^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) \right]^2 + & \\ + \frac{CB^3m}{2} \left[4 \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) - \exp\left(-\frac{2t}{mB}\right) - 3 \right] + CB^2t. \end{aligned} \quad (60)$$

3.3 Численное решение уравнения Ланжевена

Численное решение уравнения Ланжевена можно построить следующим образом. Введем шаг по времени Δt . В начальный момент времени положим $t = 0$. Также будем считать, что координаты и проекции скорости частицы в начальный момент времени равны нулю, то есть,

$$\mathbf{r}_0 = 0, \quad \mathbf{v}_0 = 0. \quad (61)$$

Нас будут интересовать отсчеты координат \mathbf{r}_i и скоростей \mathbf{v}_i в моменты времени $t_i = i\Delta t$, где $i = 1, \dots, n$, а n — количество шагов по времени.

Для решения уравнения (44) мы будем использовать метод Эйлера первого порядка точности. В этом случае численная схема для нахождения координат и скоростей броуновской частицы в заданные моменты времени имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{i+1} &= \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i \Delta t, \\ \mathbf{v}_{i+1} &= \mathbf{v}_i \left(1 - \frac{\Delta t}{mB} \right) + \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{m}, \end{aligned} \quad (62)$$

где вектор \mathbf{F}_i представляет собой случайную силу действующую в момент времени t_i . Мы будем считать, что каждая из компонент этой силы представляет собой случайную величину равномерно распределенную в диапазоне $(-F_{max}, F_{max})$.

Рекуррентная схема (62) с начальными условиями (61) позволяет нам выполнить один проход моделирования и найти координаты и скорости броуновской частицы для одной единственной реализации случайной силы $\mathbf{F}(t)$. Однако для изучения статистических свойств броуновской частицы

этого недостаточно, поэтому мы будем повторять вычисления по схеме (62) с начальными условиями (61) многократно и накапливать полученные результаты. Так, например, для того, чтобы найти средние значения квадрата координаты и скорости броуновской частицы в каждый момент времени, мы будем суммировать квадраты координат и скоростей частицы в каждый момент времени для всех проходов

$$S_{r_i^2}^M = \sum_{j=1}^M (\mathbf{r}_i^{(j)})^2, \quad S_{v_i^2}^M = \sum_{j=1}^M (\mathbf{v}_i^{(j)})^2, \quad (63)$$

где $\mathbf{r}_i^{(j)}$ и $\mathbf{v}_i^{(j)}$ — значения координат и скорости частицы в момент времени t_i на проходе j , а M — количество выполненных проходов. После выполнения каждого прохода мы будем оценивать относительную погрешность вычисления средних величин с помощью следующих формул

$$\Delta_r = \max_i \left| \frac{S_{r_i^2}^M - M \cdot (\mathbf{r}_i^{(M)})^2}{(M-1)S_{r_i^2}^M} \right|, \quad \Delta_v = \max_i \left| \frac{S_{v_i^2}^M - M \cdot (\mathbf{v}_i^{(M)})^2}{(M-1)S_{v_i^2}^M} \right|. \quad (64)$$

Если наибольшее из значений Δ_r и Δ_v окажется меньше наперед заданного значения ε , то мы достигли требуемой точности расчетов, и можно далее не увеличивать количество проходов M .

3.4 Анализ особенностей реализации случайной силы в численной схеме

В предыдущем параграфе мы ввели силу $\mathbf{F}(t)$, действие которой в течение интервала времени $[t_i, t_{i+1})$ определяется случайной величиной \mathbf{F}_i . В этом параграфе мы будем изучать статистические свойства этой случайной силы.

Изучим сперва статистические свойства проекций случайной величины \mathbf{F}_i , а затем вернемся к изучению статистических свойств, задаваемой ими случайной силы $\mathbf{F}(t)$. Мы начнем с вычисления среднего значения проекции $F_{x,i}$ случайной величины \mathbf{F}_i на ось x (проекции на другие оси координат находятся аналогично). Вспоминая, что $F_{x,i}$ представляет собой случайную величину ξ равномерно распределенную в интервале $(-F_{max}, F_{max})$, имеем

$$\rho(\xi) = \frac{1}{2F_{max}}, \quad (65)$$

где $\rho(\xi)$ — плотность вероятности распределения случайной величины ξ . Тогда

$$\langle F_{\alpha,i} \rangle = \langle F_{x,i} \rangle = \int_{-F_{max}}^{+F_{max}} \xi \rho(\xi) d\xi = 0. \quad (66)$$

Теперь изучим парный коррелятор $\langle F_{\alpha,i} F_{\beta,j} \rangle$. Для начала заметим что случайная величина \mathbf{F}_i не зависит от случайной величины \mathbf{F}_j при $i \neq j$, кроме того мы считаем, что проекции на разные оси случайной величины \mathbf{F}_i статистически независимы, тогда

$$\langle F_{\alpha,i} F_{\beta,j} \rangle = 0, \quad \text{если } i \neq j \text{ или } \alpha \neq \beta. \quad (67)$$

Итого нам осталось изучить всего один случай, когда $i = j$ и $\alpha = \beta$. Мы будем изучать только $\langle F_{x,i}^2 \rangle$, а для других направлений результат будет тем же самым, итак

$$\langle F_{\alpha,i}^2 \rangle = \langle F_{x,i}^2 \rangle = \int_{-F_{max}}^{+F_{max}} \xi^2 \rho(\xi) d\xi = \frac{F_{max}^2}{3}. \quad (68)$$

Объединяя (67) и (68) получаем финальное выражение для парного коррелятора

$$\langle F_{\alpha,i} F_{\beta,j} \rangle = \frac{F_{max}^2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{i,j}. \quad (69)$$

Теперь мы можем вернуться к изучению случайной силы $\mathbf{F}(t)$. По определению имеем

$$\mathbf{F}(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \mathbf{F}_i \theta(t - t_i) \theta(t_{i+1} - t), \quad (70)$$

где $\theta(\cdot)$ представляет собой θ -функцию Хевисайда. Тогда

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}(t) \rangle &= \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} \mathbf{F}_i \theta(t - t_i) \theta(t_{i+1} - t) \right\rangle = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \langle \mathbf{F}_i \rangle \theta(t - t_i) \theta(t_{i+1} - t) = 0. \end{aligned} \quad (71)$$

Рассмотрим теперь парную корреляционную функцию

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t+\tau) \rangle &= \\
&= \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j \theta(t-t_i) \theta(t_{i+1}-t) \theta(t+\tau-t_i) \theta(t_{i+1}-t-\tau) \right\rangle = \\
&= d \frac{F_{max}^2}{3} \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} \theta(t-t_i) \theta(t_{i+1}-t) \theta(t+\tau-t_i) \theta(t_{i+1}-t-\tau) \right\rangle, \quad (72)
\end{aligned}$$

где d — размерность пространства. Несложно увидеть, что выражение в угловых скобках отлично от нуля только если $|\tau| < \Delta t$. Переходя от усреднения по ансамблю к усреднению по времени и учитывая периодичность выражения в угловых скобках, получаем

$$\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t+\tau) \rangle = d \frac{F_{max}^2}{3} \times \begin{cases} 1 + \tau/\Delta t, & \text{если } -\Delta t < \tau \leq 0; \\ 1 - \tau/\Delta t, & \text{если } 0 < \tau < \Delta t; \\ 0, & \text{если } |\tau| \geq \Delta t. \end{cases} \quad (73)$$

3.5 Сила, действующая продолжительное время

До сих пор мы рассматривали ситуацию, когда сила, действующая на частицу, была случайной и действовала только в один момент времени. Можно рассмотреть процесс, в котором случайная сила действует на частицу в течение некоторого достаточно продолжительного временного интервала.

Для простоты рассмотрим случай, когда в каждый следующий отсчет по времени сила, действовавшая на частицу в предыдущий момент, уменьшается в 2 раза. Уравнение для нахождения координаты броуновской частицы (62) не изменится. А для скорости частицы в последовательные моменты времени получим

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_1 &= 0 + \mathbf{F}_0 \frac{\Delta t}{m}, \\
\mathbf{v}_2 &= \mathbf{v}_1 \left(1 - \frac{\Delta t}{mB} \right) + \left(\mathbf{F}_1 + \frac{\mathbf{F}_0}{2} \right) \frac{\Delta t}{m},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_3 &= \mathbf{v}_2 \left(1 - \frac{\Delta t}{mB} \right) + \left(\mathbf{F}_2 + \frac{\mathbf{F}_1}{2} + \frac{\mathbf{F}_0}{4} \right) \frac{\Delta t}{m}, \\
&\dots \\
\mathbf{v}_{i+1} &= \mathbf{v}_i \left(1 - \frac{\Delta t}{mB} \right) + \left(\mathbf{F}_i + \frac{\mathbf{F}_{i-1}}{2} + \dots + \frac{\mathbf{F}_0}{2^i} \right) \frac{\Delta t}{m},
\end{aligned} \tag{74}$$

отсчеты \mathbf{F}_i , по-прежнему, представляют собой случайные числа.

Лабораторная работа 3. Броуновская динамика

Целью настоящей работы является исследование динамики броуновской частицы, описываемой уравнением Ланжевена.

Содержание работы

1. Выпишите математическую модель для моделирования уравнения Ланжевена. Определите набор входных параметров.
2. Выполните обезразмеривание уравнений и начальных параметров.
3. Выполните программу.
4. Напишите оценку для входных параметров модели, а именно соотношение между F_{max} , Δt и C . Обезразмерьте эту связь и найдите соотношение между безразмерными F_{max} и Δt .
5. Найдите, чему равны средний квадрат скорости и средний квадрат смещения броуновской частицы в случае двумерной модели движения.
6. Сравните полученные результаты с теоретическими.
7. Переделайте программу на случай, когда случайная сила действует продолжительное время (процедура (74)).
8. Напишите выражение для корреляционной функции $\langle \mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t + \tau) \rangle$ в случае, когда случайная сила действует продолжительное время.
- 9*. Выполните пункты 4–6 для этого случая.

Приложение. Комментарии к коду программы

Прилагаемая программа на языке C снабжена подробными комментариями. Программа реализует моделирование движения броуновской частицы и сбор статистики.

Особое внимание следует обратить на функцию `langevine_solution`, реализующую расчет координат и скоростей для одного шага по времени. Здесь параметр `dt` задает шаг по времени. В структуре `P` хранятся координаты и проекции скоростей частицы.

Далее следуют функции, которые собирают данные для построения графиков и осуществляют запись и чтение данных о координатах и скоростях в файл. Эти функции можно не изучать подробно.

Основной является функция `main`, где собственно и происходит выполнение моделирования и накопление статистики. Переменная `count` определяет количество проходов. Переменная `eps` задает точность расчетов. При запуске программы следует ввести число шагов по времени N , шаг по времени Δt , максимальное значения случайной силы \mathbf{F} . Начнется процесс моделирования. При нажатии комбинации клавиш Ctrl+C, вычисления приостановятся. Далее следуйте инструкциям на экране.

Список литературы

- [1] Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
- [2] Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. М.: Мир, 1990. т.1,2.
- [3] Метод молекулярной динамики в физической химии. Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996.
- [4] *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. San Diego, Academic Press, 2002.
- [5] Федоренко Р.П. Введение в вычислительную физику. М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та, 1994.

- [6] *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids, Oxford, Oxford University Press, 1990.
- [7] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1995.
- [8] *Metropolis N., Ulam S.* Journal of the American Statistical Association, Vol. 44, No. 247, pp. 335-34 (1949).
- [9] *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E.*, Equation of state calculations for fast computing machines, J. Chem. Phys. **6**, 1087 (1953).